

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-107905

(43)Date of publication of application : 22.06.1984

(51)Int.Cl.

C01B 13/20  
C01B 33/12  
C01F 5/02  
C01F 7/02  
C01F 17/00  
C01G 1/02  
C01G 9/02  
C01G 19/00  
C01G 19/02  
C01G 23/00  
C01G 23/04  
C01G 25/00  
C01G 25/02  
C01G 30/00  
C01G 37/02  
C01G 49/02  
C01G 53/04

(21)Application number : 57-215698

(71)Applicant : NIPPON SODA CO LTD

(22)Date of filing : 09.12.1982

(72)Inventor : HATANAKA TOMOJI  
KIKUCHI ICHIRO

## (54) MANUFACTURE OF HYPERFINE PARTICLE OF METALLIC OXIDE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture efficiently hyperfine particles of metallic oxide having a narrow particle size distribution by gasifying misty droplets of liq. metallic oxide by heating in an inert atmosphere and by bringing the gasified product into contact with a gas contg. oxygen to cause an oxidation reaction.

CONSTITUTION: Metallic halide, metallic salt of org. acid, alkyl metal, metallic alkoxide, composite oxyalkoxide, metallic chelate compound or a soln. thereof in an org. solvent is used as a precursor for liq. metallic oxide. The precursor is suspended in an inert atmosphere in the form of misty droplets, heated, and gasified by evaporation or thermal decomposition. A gas contg. oxygen is introduced into the atmosphere and brought into contact with the gasified product at a high temp. in a vapor phase to cause an oxidation reaction. Hyperfine particles of metallic oxide having about 100 $\mu$ m average particle size are manufactured.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-46002

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 01 B 13/20  
B 01 J 12/02  
C 01 B 33/18  
C 01 G 23/00  
25/00

識別記号

庁内整理番号

7508-4G  
B-6639-4G  
Z-7918-4G  
C-7202-4G  
7202-4G

⑭公告 昭和63年(1988)9月13日

Date of Publication of Patent:  
Sept. 13, 1988

発明の数 1 (全4頁)

⑮発明の名称 金属酸化物超微粒子の製造方法

Publication of Application No. ⑯

⑰特 願 昭57-215698

⑱公 開 昭59-107905

⑲出 願 昭57(1982)12月9日

⑳昭59(1984)6月22日

㉑発 明 者 畑 中 友 治 神奈川県小田原市飯田岡524番地  
㉒発 明 者 菊 地 一 郎 神奈川県横浜市金沢区並木1丁目17番13-1403  
㉓出 願 人 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号  
㉔代 理 人 弁理士 横山 吉美  
審 査 官 吉 見 京 子

1

2

## ㉕特許請求の範囲

1 液状の金属酸化物前駆体の霧滴を不活性雰囲気下で加熱することにより蒸発または熱分解してガス化し、ついで酸素含有ガスと気相で接触、反応させることを特徴とする金属酸化物超微粒子の製造方法。

2 液状の金属酸化物前駆体を超音波霧化法により霧滴を発生させる特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 液状の金属酸化物前駆体が金属ハロゲン化合物、金属有機酸塩、アルキル金属、金属アルコキシド、複合オキシアルコキシドまたは金属キレート化合物もしくはそれらの有機溶媒溶液である特許請求の範囲第1項または第2項記載の方法。

4 液状の金属酸化物前駆体が2種以上の金属を含む混合物または化合物である特許請求の範囲第1項、第2項または第3項記載の方法。

## 発明の詳細な説明

本発明は、金属酸化物の微粒子の製造方法に係り、さらに詳しくは、平均粒径が100Å～数μmの金属酸化物超微粒子の製造方法に関する。

従来、金属酸化物微粒子は顔料、塗料、セラミックス、触媒、その他の工業分野で広く利用されているが、近年、粒径が数μm以下の超微粒子が特異な特性を有する新しい材料として注目されている。超微粒子はその粒径が小さいため、大きな比表面積と高い表面エネルギーを有しており、触

媒活性、焼結性等において従来の粉末にない特異な性質を有し、多くの工業分野における応用技術の開発が期待されている。金属酸化物微粒子の製造方法として、金属酸化物の粗粉末を機械的に粉碎して微粒子化する方法があるが、該方法においては、粒子径が小さくなるに従って表面エネルギーが増大するため、機械的粉碎エネルギーもそれに伴って増大するため、得られる粒子径にも限界があり、さらに機械の磨減、それによる目的物の汚染等の欠陥がある。これに対して、金属酸化物を加熱蒸発または昇華させて生ずる蒸気を再凝縮して微粒子とする蒸発-凝縮法、および金属または金属酸化物を不活性雰囲気気下に加熱し、蒸発または昇華させて生ずる蒸気を気相で酸化する気相化学反応法等の気相法が知られている。前者は生成物の粒径分布、純度のコントロールには有利であるが、連続生産が困難であり生産性が低い。一方、後者は粒径分布、純度のコントロールが容易であり、かつ、連続生産可能なので生産性が高い利点を有する。しかしながら、いずれの方法においても原料を不活性雰囲気気中において、気化器を用いての加熱蒸発、電子ビームによる加熱蒸発、電気炉による加熱蒸発等、何等かの加熱手段により蒸発または昇華させる必要があり、これらの方法においては沸点の高い原料および昇華性が低い原料は使用できないため、使用する原料が限定される欠点がある。特に、これらの方法においては

3

複合酸化物たとえばチタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、ジルコン酸鉛、チタンジルコン酸鉛 (PZT)、ランタン含有チタンジルコン酸鉛 (PLZT) 等の微粒子を製造するには、蒸気圧を異にする2種以上の原料を蒸発させるため、それぞれの原料の加熱温度を個別にコントロールする等の操作が面倒であり、また、得られる微粒子の組成を一定に保つことが極めて困難である。

本発明は、前記した従来法の欠点を改良した金属酸化物超微粒子の製造方法を提供することをその目的とする。

本発明者等は前記目的を達成すべく鋭意研究した結果、液状の金属酸化物形成前駆体を、不活性雰囲気中に霧化浮游させて加熱し、当該前駆体を蒸発または熱分解させてガス化し、ついで酸素含有ガスを導入して気相で反応させることにより目的とする金属酸化物の超微粒子が効率よく得られることを見出し本発明を完成した。

本発明は、液状の金属酸化物前駆体の霧滴を不活性雰囲気下で加熱することにより蒸発または熱分解してガス化し、ついで酸素含有ガスと気相で接触、反応させることを特徴とする金属酸化物超微粒子の製造方法である。

本発明において、原料の金属酸化物前駆体として、液状の好ましくは常温において液状の金属化合物、あるいは有機溶媒可溶性の金属化合物の当該有機溶媒溶液を使用する。たとえば塩化亜鉛、四塩化チタン、四塩化ケイ素、四塩化スズ、塩化アルミニウム、塩化ジルコニウム、塩化インジウム、塩化鉄(Ⅱ、Ⅲ)、塩化クロム(Ⅱ、Ⅲ)、塩化鉛(Ⅱ)、六塩化タングステン、塩化タンタル、五塩化ニオブ、塩化カルシウム、塩化バリウム、塩化マンガン等の金属ハロゲン化物の如き無機金属化合物類、これらの金属類のギ酸塩、酢酸鉛等の金属有機酸塩類、アルキルチタネート等のアルキル金属類、メトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシド等の金属アルコキシド類、 $\text{BaTiO}_2(\text{OPr})_2$ 、 $\text{PbTiO}_2(\text{OBu})_2$ 等の複合オキシアルコキシド類、アセチルアセトネート類の金属キレート化合物類等を挙げることができる。これらの金属化合物類が液体の場合はそのまま使用することができ、固体の場合には適宜有機溶媒を選択し当該溶媒に溶解した前駆体溶液を使用する。複合金属酸化物を目的とする場合には、相当する

4

金属化合物の混合液または混合溶液を使用するが、相当する金属化合物を反応せしめて得られる複合オキシアルコキシド等の複合有機金属化合物を用いることにより、さらに良好な結果が得られる。

本発明において前記した液状の金属酸化物前駆体を不活性雰囲気中たとえば窒素ガス、アルゴンガス気流中、または高真空下等に霧滴として浮游させて加熱し、当該前駆体を蒸発または熱分解することによりガス化する。液状の金属酸化物前駆体を霧化するには超音波霧化法、スプレー法等公知の液体の霧化方法のいずれを使用してもよいが、粒度分布幅の狭い超微粒子を得るには超音波霧化法を使用するのが好ましい。発生した当該前駆体の霧滴は電気炉等の加熱炉に導入し、不活性雰囲気中で加熱してガス化する。加熱温度は、当該前駆体の使用圧力下における蒸発温度または分解温度以上である。引続いて、当該前駆体のガス化雰囲気中に酸素含有ガスたとえば空気または酸素ガスを導入し、高温下において気相で接触させ酸化反応を行うことにより目的とする金属酸化物の平均粒径が数百オングストロームないし数ミクロンである球型または楕円型の凝集のない超微粒子が得られる。

本発明の方法で得られる金属酸化物として、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、イットリヤ、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化スズ等の単一系金属酸化物類、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸鉛、チタンジルコン酸鉛等の複合系金属酸化物類、スズ-アンチモン酸化物、インジウム-スズ酸化物、安定化ジルコニア等の混合系金属酸化物類を挙げることができる。

本発明においては原料が液状であれば、その蒸気圧に関係なく、原料液の組成通りの原料を気相反応させることができるので、特に複合金属酸化物類、および混合系金属酸化物類を目的とする場合、目的物の組成コントロールを原料液で行なえる利点がある。また、単一系、複合系、混合系のいずれにおいても液化できるすべての金属化合物類を原料として使用できるので、原料選択の幅が極めて広い利点がある。

本発明の方法により得られる金属酸化物超微粒子は平均粒径が小さくかつ粒度分布幅が狭いもの

である。従つて、低圧成形、低温焼結が可能であり、また高品質の焼結体が得られることが期待され、また触媒活性等その他の種々の性質において特異性を有するものと期待される。

本発明は、平均粒径が小さく、かつ粒度分布幅の狭い金属酸化物超微粒子を多くの液状金属酸化物前駆体に用いて製造する方法、特に均一な組成の複合系および混合系金属酸化物超微粒子を得る方法を提供するものでありその産業的意義は極めて大きい。

以下、本発明を実施例を挙げてさらに詳細に説明する。ただし、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1

原料に四塩化チタンを使用した。四塩化チタンを窒素雰囲気下で超音波式霧滴発生器（市販の超音波加湿器と同等の装置で耐腐蝕対策を行なったもの、周波数約1.7メガヘルツ）に注入する。一方環状電気炉（炉の部分太さ3.0mm長さ30cm）を2台用意し、連続的に接続し、はじめの電気炉（電気炉(1)とする）の炉心管を霧滴発生器に接続する。電気炉(1)と2台目の電気炉（電気炉(2)とする）の炉心管接続部分に酸素ガスを導入する管をつける。電気炉(2)の炉心管出口にはガラス製の大型フラスコを接続し捕集装置とする。

実験操作はまず超音波霧滴発生器に予め乾燥した窒素ガスを流しながら霧滴を発生させる。発生した霧滴はキャリアーガスである窒素ガスにより電気炉(1)に導かれる。予め電気炉(1)温度を500℃にセットしておき、ここで霧滴をガス化する。更に電気炉(2)（1000℃にセットしておく）に入ると同時に導入された酸素ガスと混合され反応する。その後これらをガラスフラスコ中に導入しガスと微粒子を分離し捕集した。

実験条件結果は次の通り

四塩化チタン消費量（30分間）	20 g
窒素ガス流量	200ml/min
酸素ガス流量	400ml/min
収 量	6.1 g
収 率	72%

生成物を分析した結果次のことが分かった。

粒度分布（95%重量分布）	700-1500 Å
（電子顕微鏡）	
平均粒径	1000 Å

結 晶

アナターゼ型

形 状

楕円球体

#### 実施例 2

原料にテトラメトキシシランを用いた。装置及

び操作は実施例1と同じである。

実験条件及び結果は次の通りであつた。

テトラメトキシシラン消費量（30分間）	23 g
窒素ガス流量	200ml/min
酸素ガス流量	600ml/min
収 量	6.3 g
収 率	69%
生成物粒径分布（95%重量分布）	800-2000 Å
平均粒径	1200 Å

15 結晶形

非晶質

形 状

楕円球体

#### 実施例 3

原料として四塩化スズ（無水）及び塩化アンチモンを使用し複合酸化物を生成した。

20 窒素雰囲気下で四塩化スズ28.2 g及び塩化アンチモン1.24 gをフラスコに取り加熱しながらカクハンする。温度が約50℃に達すると固体の塩化アンチモンが溶解し均一透明溶液が得られるこれを原料溶液とする。実験中原料溶液は50℃を維持する。装置及び操作は実施例1と同じ、但し電気炉温度を(1)600℃(2)1000℃に設定した。

実験条件及び結果は次の通りであつた。

原料溶液			mol比
四塩化スズ	28.2 g	0.1083mol	1.000
塩化アンチモン	1.24 g	0.00544mol	0.050
原料溶液消費量（30分）			15.3 g
窒素ガス流量			200ml/min
酸素ガス流量			400ml/min
収 量			12.67 g
収 率			75.5%
生成物粒径分布（95%重量分布）			700-1600 Å
平均粒径			950 Å
組成比	Sb/Sn		4.9/100
結晶形			正方晶
40 形 状			楕円球体

#### 実施例 4

実施例1と同一の装置を用い、原料および条件を変えて各種金属酸化物超微粒子を製造した。各種条件および結果を第1表中に示す。

第 1 表

原 料	SiO <sub>2</sub> ・TiO <sub>2</sub>	BaTiO <sub>3</sub>	PbTiO <sub>3</sub>	PZT	ZrO <sub>2</sub> ・Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	SiCl <sub>4</sub> :13.77g (0.081mol) TiCl <sub>4</sub> :1.71g (0.009mol)	CP化合物 BaTiO <sub>3</sub> (Oipr) <sub>2</sub> 15.0g	CP化合物 PbTiO <sub>3</sub> (OBu) <sub>2</sub> 14.3g	CP化合物 Pb(Ti <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> )O <sub>2</sub> (OBu) <sub>1.5</sub> (OAc) <sub>0.5</sub> 16.1g	ZrCl <sub>4</sub> :10.29g (0.0441) YCl <sub>3</sub> :1.15g (0.0059)
組成比	Si/Ti:90/10	Ba/Ti:49.9/50.1	Pb/Ti:50.1/49.9	Pb/Zr/Ti:50.0/25.1/24.9	Zr/Y:88.2/ 11.8
溶媒	なし	P-キシレン	P-キシレン	メタノール	エタノール
生成条件	電気炉温度(1)	400°C	500°C	500°C	800°C
	(2)	1000°C	1100°C	1100°C	1000°C
ガス量	窒素	200 ml/min	100	100	200
	酸素	500 ml/m	1000	1000	500
収量	3.91g	6.8	7.2	7.3	4.3
収率	69.8%	65.1	72	63	70
粒径分布(95%)	700-2000 Å	2000-10000	2000-9000	1000-9000	1000-6000
平均粒径	1100 Å	4500	4000	3500	2500
組成比	Si/Ti:90.2/ 9.8	Ba/Ti:50.1/49.9	Pb/Ti:49.8/50.2	Pb/Zr/Ti:49.7/25.1/25.2	Zr/Y:88.3/ 11.7
結晶形	非晶質	立方晶	立方晶	擬立方晶	正方晶、立方 晶
形状	楕円球体	楕円球体	楕円球体	楕円球体	楕円球体